

Title	First-Principles Study on Electronic Structure, Electron-Phonon Interaction, and Lattice Dynamics of Oxide and Sulphide Spinels
Author(s)	小田, 竜樹
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/1873
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	小 田 竜 樹
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 11927 号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物理系専攻
学位論文名	First-Principles Study on Electronic Structure, Electron-Phonon Interaction, and Lattice Dynamics of Oxide and Sulphide Spinels (スピネル型酸化物および硫化物の電子状態, 電子格子相互作用, 格子 振動に関する第一原理的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 鈴木 直 (副査) 教授 天谷 喜一 教授 三宅 和正

論 文 内 容 の 要 旨

本論文の第一部では電子状態, 電子格子相互作用, 格子振動に関する微視的な理論に基づいて, スピネル型の化合物において最も高い超伝導転移温度 (T_c) を示す酸化物 LiTi_2O_4 の超伝導特性を計算し, この物質の超伝導の統一的理解を得た。さらに, ここで用いた半経験的な格子振動と電子格子相互作用の妥当性を調べるために LiTi_2O_4 の特定の振動モードにおける格子振動および電子格子相互作用を初めて第一原理的に計算し, 半経験的な計算の結果と良い対応を得た。本論文の第二部ではスピネル型硫化物 CuM_2S_4 ($M = \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Co}$) の電子帯構造を第一原理的に計算し, 3物質の低温において観測されている相転移機構解明のための, 電子状態に関する基礎付けを行った。

本論文の主要な結果は以下のようにまとめられる。

- (1) フルポテンシャルを用いた線型化補強平面波 (FLAPW) 法を用いて酸化物 LiTi_2O_4 の電子帯構造を第一原理的に計算した。 LiTi_2O_4 のフェルミ準位近傍の電子状態は $O-2p$ 軌道と $(dp\pi)$ 混成した $Ti-3de$ 軌道からなる状態である。フェルミ面のネスティング効果はほとんど見られない。
- (2) タイトバインディング法に基づいて LiTi_2O_4 の電子格子相互作用を計算した。この物質の電子格子相互作用は主に格子歪による $Ti-O$ 間の $(dp\pi)$ 結合の変化に起因しており, Γ 点の A_g と E_g の格子振動モードにおいて強い電子格子相互作用がみられる。
- (3) 格子振動のエネルギーは, Ti の振動と混成した O の振動範囲 ($30 \sim 80 \text{meV}$) で波数空間全体にわたり, 電子格子相互作用に起因する顕著なリノマリゼーションを示している。この特徴は, ブリルアンゾーン内の特定の波数ベクトルで顕著なリノマリゼーションを示す酸化物超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ や $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ とは大きくことなっている。
- (4) LiTi_2O_4 の超伝導スペクトル関数 $\alpha^2 F(\omega)$ は, Ti の振動と混成した O の振動範囲 ($30 \sim 80 \text{meV}$) で大きな値をもち, この範囲の格子振動が超伝導に大きく寄与していることを示している。このスペクトル関数から決まる電子格子結合定数 (λ) は 0.657 であり, 対数平均振動数 ($\langle \omega \rangle_{\ln}$) は 28.2meV である。

- (5) スペクトル関数 $\alpha^2 F(\omega)$ を用いてエリャンベルグ方程式を解くことによりこの物質の超伝導特性を計算した。計算された転移温度 T_c と超伝導ギャップ Δ_0 はそれぞれ 10.9 K, 1.79 meV であり, これらから得られる比 $2\Delta_0/k_B T_c$ は, 3.84 である。 T_c での比熱の跳び ΔC を電子比熱係数 γ と T_c で割った値 $\Delta C/\gamma T_c$ は 1.7 である。計算された $2\Delta_0/k_B T_c$ と $\Delta C/\gamma T_c$ は, 実験値とよく一致しており, 弱結合理論 (BCS 理論) における値よりも若干大きくなっている。また熱力学的臨界磁場の温度変化やトンネルスペクトルは BCS 理論の結果からのずれがみられる。計算された超伝導特性を総合すると LiTi_2O_4 の超伝導は, 弱結合と強結合の中間に分類される超伝導であると結論される。
- (6) フローズンフォノン法を用いて LiTi_2O_4 の Γ 点全対称モード A_{1g} の格子振動と電子格子相互作用を第一原理的に計算した。第一原理計算により得たフォノン振動数とフォノン線幅は, 半経験的方法により得た値と良く対応している。
- (7) FLAPW法を用いて硫化物 CuM_2S_4 ($M=\text{Ir}, \text{Rh}, \text{Co}$) の電子帯構造を第一原理的に計算した。フェルミ準位近傍の電子状態は $M\text{-nd}\epsilon$ ($n=5$ for Ir, $n=4$ for Rh, $n=3$ for Co) 軌道と S-3 P 軌道から成っており, M 原子における顕著な $\text{nd}\epsilon$ 軌道と $\text{nd}\gamma$ 軌道のエネルギー分離が見られる。これは, M 原子にかかる大きな結晶場と $\text{nd}\gamma$ 軌道と S-3 P 軌道との混成効果に依るものと考えられる。
- (8) Cu 原子の 3 d 軌道は比較的狭いバンドを形成している。マッフィントン球内の電子数から判断すると Cu のイオン価数は Cu^{2+} より Cu^{1+} であり, 結果として Cu 原子は磁気モーメントを持たないと予想される。

論文審査の結果の要旨

本論文では, 電子状態, 格子振動, 電子格子相互作用を第一原理的に計算して, 酸化物スピネル LiTi_2O_4 の超伝導特性を解明するとともに, 硫化物スピネル CuM_2S_4 ($M=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) の電子帯構造を理論的に初めて求めた結果をまとめたものである。

LiTi_2O_4 はスピネル型化合物において最も高い超伝導転移温度 (T_c) を示す物質として興味を持たれているが, その超伝導特性の微視的解明はまだなされていない。本論文は, 最初にフルポテンシャルを用いた線型化補強平面波 (FLAPW) 法を用いて LiTi_2O_4 の電子帯構造を第一原理的に計算し, その結果を強束縛法で表すことにより, この物質の電子格子相互作用と格子振動を半経験的ではあるが微視的に計算した。その結果, この物質の電子格子相互作用と格子振動はペロブスカイト型酸化物超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ や $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ とは大きく異なっていることを明らかにした。さらに, フローズンフォノン法を用いて Γ 点の全対称モード A_{1g} の格子振動と電子格子相互作用を初めて第一原理的に計算し, 上記の半経験的方法により得た値と良く対応する結果を得た。得られた電子状態, 格子振動, 電子格子相互作用を用いて計算された転移温度 T_c と超伝導ギャップ Δ_0 は実験値とよく対応しており, またこれらの値と熱力学的臨界磁場の温度変化やトンネルスペクトルの結果から総合して, LiTi_2O_4 の超伝導は弱結合と強結合の中間に分類されることを明らかにした。

スピネル型硫化物 CuM_2S_4 ($M=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) はそれぞれ反強磁性転移, 超伝導転移, 金属-非金属転移を示す興味ある物質群であるが, それらの物性を理解するための基礎となる電子状態の理論的解明はまだなされていない。本論文は, FLAPW法を用いて CuM_2S_4 の電子帯構造を第一原理的に初めて計算し, フェルミ準位近傍の電子状態を解明するとともに, Cu 原子は磁気モーメントを持ちにくいこと, CuCo_2S_4 の Co 原子には磁気モーメントが発生し得る可能性のあることを明らかにした。

以上のように本研究は, 酸化物スピネル LiTi_2O_4 の超伝導物性を第一原理的に求めた電子状態, 電子格子相互作用, 格子振動に基づいて統一的に理解することに成功するとともに, 硫化物スピネル CuM_2S_4 ($M=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) の電子状態に関する重要な知見を得ており, 物性物理学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。